

51

Int. Cl. 2:

D 06 P 5/13

D 06 P 7/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 32 265 A 1

11

Offenlegungsschrift

28 32 265

21

Aktenzeichen:

P 28 32 265.8

22

Anmeldetag:

22. 7. 78

43

Offenlegungstag:

8. 2. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

27. 7. 77 Schweiz 9285-77

54

Bezeichnung:

Transferdruckverfahren für cellulosehaltiges Textilmaterial

71

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

74

Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

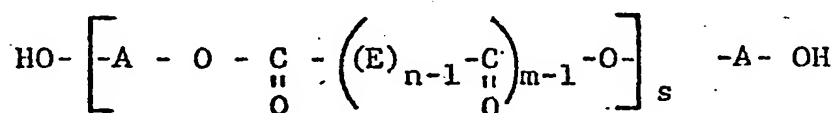
Liehti, Peter, Dr., Arisdorf; Guth, Christian, Basel; Schäfer, Paul, Dr.,
Riehen (Schweiz)

DE 28 32 265 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigen, textilen Flächengebilden nach dem Transferdruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Flächengebilde mit mindestens

- (a) einem neutralen, wasserunlöslichen, in Wasser dispergierbaren linearen Polyester mit einem mittleren Molekulargewicht von höchstens 15'000, welcher der Formel



entspricht, worin

A und E je Alkylen oder Arylen, wobei die einzelnen A- oder E-Reste alle gleich oder voneinander verschieden sind,

n und m je 1 oder 2 und

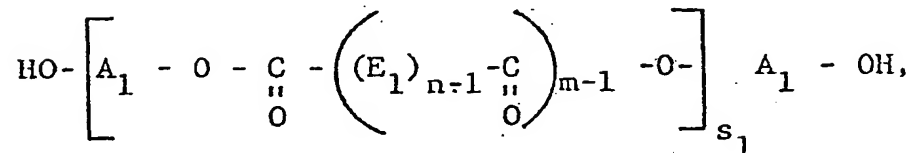
s eine ganze Zahl von 1 bis 150 bedeuten und

- (b) gegebenenfalls einem Polyol mit mindestens 2 gegebenenfalls substituierten alkoholischen Hydroxylgruppen,

behandelt, die Flächengebilde trocknet und nach dem Thermo-transferdruckverfahren mit transferierbaren Farbstoffen oder optischen Aufhellern bedruckt und

- (c) gegebenenfalls noch einer Nachbehandlung mit einem Vernetzungsmittel unterzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) einen Polyester der Formel



verwendet, worin

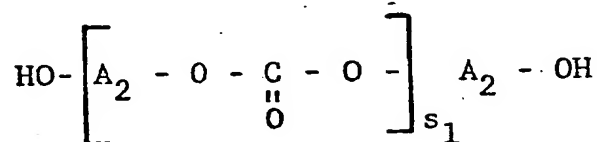
A_1 verzweigtes oder unverzweigtes Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

E_1 Alkylen oder Alkenylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenylene und

m und n je 1 oder 2 und

s_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) einen Polyester der Formel



verwendet, worin

A_2 lineares Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

E_2 Alkylen oder Alkenylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

und

s_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) ein Alkandiol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Polyalkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylenrest und einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 1000, Aether solcher Polyalkylenglykole mit gegebenenfalls substituierten Phenolen oder Alkanolen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Ester solcher Polyalkylenglykole mit Mono- oder Dicarbonsäuren mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, Addukte von Alkylenoxyden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen an Polyalkohole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Anlagerungsprodukte aus verschiedenen

~~Kohlenstoffatomen.~~

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) ein gegebenenfalls mit einem Alkanol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen veräthertes Polyaddukt aus Äthylenoxyd, 1,2-Propylenoxyd und/oder 1,4-Butylenoxyd verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Transferdruck mit organischen Dispersions-, Küpen- oder Pigmentfarbstoffen und/oder optischen Aufhellern, deren Dampfdruck bei Atmosphärendruck bei 200°C höher als 10^{-5} Torr ist, durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Textilmaterialien aus Cellulose- oder Cellulose- und Polyesterfasern bedruckt.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die bedruckten, textilen Flächengebilde mit

(c) einem Vernetzungsmittel nachbehandelt und in Gegenwart eines Katalysators das Vernetzungsmittel fixiert.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vernetzungsmittel durch Nass-, Feucht- oder Thermofixierung auf dem textilen Flächengebilde fixiert.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vernetzungsmittel durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 150°C fixiert.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das textile Flächengebilde nach dem Bedrucken wäscht oder spült und ohne Zwischentrocknung mit dem Vernetzungsmittel imprägniert.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzungsmittel ein Aminoplastvorkondensat verwendet.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzungsmittel ein Methyloilmelamin, einen Methyloilharnstoff, einen cyclischen Methyloilharnstoff oder deren wasserlöslichen Aether verwendet.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzungsmittel Dimethyloldihydroxyäthylenharnstoff verwendet.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vernetzungsmittel in Gegenwart eines sauren, eines potentiell sauren oder eines basischen Katalysators fixiert.

16. Wässrige Zubereitung, welche mindestens
- (a) einen Polyester der in einem der Ansprüche 1 bis 3 angegebenen Formeln, und gegebenenfalls
 - (b) ein Polyol mit mindestens 2 gegebenenfalls substituierten alkoholischen Hydroxylgruppen
- enthält.
17. Verwendung der Zubereitung gemäss Anspruch 16 zum Vorbehandeln von cellulosehaltigen, textilen Flächengebilden für das Thermotransferdruckverfahren.
18. Die nach dem Verfahren einer der Ansprüche 1 bis 17 bedruckten cellulosehaltigen, textilen Flächengebilde.

Case 1-11275

· 6 ·

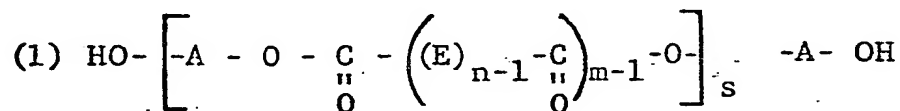
2832265

DEUTSCHLAND

Transferdruckverfahren für cellulosehaltiges Textilmaterial

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von cellulosehaltigen, textilen Flächengebilden nach dem Transferdruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Flächengebilde mit mindestens

- (a) einem neutralen, wasserunlöslichen, in Wasser dispergierbaren linearen Polyester mit einem mittleren Molekulargewicht von höchstens 15'000, welcher der Formel



entspricht, worin

A und E je Alkylen oder Arylen, wobei die einzelnen A- und E-Reste alle gleich oder voneinander verschieden sind,

n und m je 1 oder 2 und

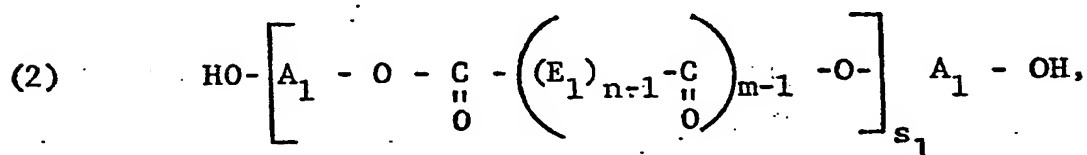
s eine ganze Zahl von 1 bis 150 bedeuten, und

- (b) gegebenenfalls einem Polyol mit mindestens 2 gegebenenfalls substituierten alkoholischen Hydroxylgruppen, behandelt, die Flächengebilde trocknet und nach dem Thermotransferdruckverfahren mit transferierbaren Farbstoffen oder optischen Aufhellern bedruckt und
- (c) gegebenenfalls noch einer Nachbehandlung mit einem Vernetzungsmittel unterzieht.

Vorzugsweise wird beim erfindungsgemässen Verfahren die Komponente (b) mitverwendet und/oder die Nachbehandlung (c) durchgeführt.

Bei der Komponente (a) handelt es sich um niedrig- bis höhermolekulare lineare Polyester, wobei Polyester, deren mittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 15'000, insbesondere 700 bis 5000 besonders geeignet sind.

Bevorzugte Komponenten (a) entsprechen der Formel



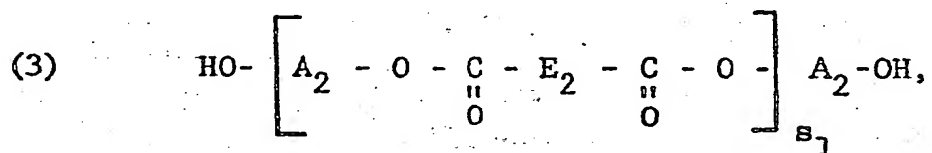
worin

- A_1 verzweigtes oder unverzweigtes Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- E_1 Alkylen oder Alkenylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenylen und
- m und n je 1 oder 2 und
- s_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeuten.

Sofern in den Formeln (1) und (2) $m = 1$ ist, handelt es sich bei dem Polyester um ein Polycarbonat, d.h. einen Polyester der sich von der Kohlensäure ableitet. Sofern $m = 2$ ist, handelt es sich um einen Polyester einer normalen Dicarbonsäure.

Alkylen in der Definition von A und A_1 kann sowohl cyclisch wie acyclisch sein, wobei cyclische Reste vorzugsweise aus Alkylen-Cycloalkylen-Alkylen aufgebaut sind. Cyclische Reste enthalten in der Regel 5 oder vor allem 6 Ringkohlenstoffatome.

Von besonderem Interesse sind Polyester der Formel



worin

- A_2 lineares Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 E_2 Alkylen oder Alkenylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und
 s_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeuten.

Die Polyester der Formeln (1) bis (3) sind bekannt und werden nach üblichen Methoden hergestellt.

Bei den Dicarbonsäuren, von denen sich die Polyester ableiten können, handelt es sich vorzugsweise um aliphatische, gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Kohlensäure oder Benzoldicarbonsäuren. Vertreter solcher Säuren sind z.B. die Oxal-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Kork-, Sebacin-, Malein-, Fumar-, Terephthal- oder Isophthalsäure.

Bei den Diolen von denen sich die Polyester ableiten können handelt es sich vorzugsweise um lineare oder verzweigte Alkandiole mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher Di sind Aethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 1,3, 1-Hydroxymethyl-n-propanol, 1-Hydroxymethyläthanol, Diäthylenglykol, 1,8-Octandiol, 1,12-Dodecandiol. Als cyclisches Diol sei ferner das 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan erwähnt.

Als Beispiele geeigneter Polyester seien erwähnt:

Polyester	Monomere				Molverhältnis				mittleres Molekulargewicht
	Diol		Dicarbonsäure		a	b	c	d	
	a	b	c	d					
A	Butandiol-1,4	-	Adipinsäure	-	6	-	5	-	2075
B	Hexandiol-1,6	-	Kohlensäure (Diäthylcarbonat)	-	18	-	19	-	4000
C	Aethylenglykol	-	Terephthalsäure	-	16	-	15	-	3000
D	Dipropylenglykol	-	Phthalsäureanhydrid	-	4	-	3	-	900
E	Dipropylenglykol	-	Phthalsäureanhydrid	-	9	-	8	-	2160
F	Dipropylenglykol	-	Phthalsäureanhydrid	Adipinsäure	7	-	5,5	0,5	1800
G	Dipropylenglykol	Diäthylenglykol	Phthalsäureanhydrid	-	4	1	4	-	1240
H	1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan	Aethylenglykol	Phthalsäureanhydrid	Adipinsäure	3	2	3	1	1330
I	Propandiol-1,2	Dipropylenglykol	Phthalsäureanhydrid	Adipinsäure	4	4	6	1	1750
K	Aethylenglykol	Dipropylenglykol	Phthalsäureanhydrid	-	2	2	3	-	730
L	Aethylenglykol	Dipropylenglykol	Phthalsäureanhydrid	Bernsteinsäureanh.	3	4	5	1	1420
M	Propandiol-1,2	Diäthylenglykol	Phthalsäureanhydrid	-	3	5	7	-	1630
809886/0865									

Weitere geeignete Polyester werden z.B. in Houben Weyl Bd XIV/2 auf Seiten 7, 17, 20 und 49 oder in den DT-AS 1 802 183, 1 805 190, 1 805 192, 1 805 193 oder 1 805 199 beschrieben.

Bei der Komponente (b) handelt es sich vorzugsweise um ein Diol. Die alkoholischen Hydroxylgruppen des Polyols oder Diols können auch substituiert, insbesondere veräthert oder acyliert sein. Die Komponente (b) ist ein Quellmittel für die Cellulose und hat in der Regel einen Siedepunkt oberhalb 150°C. Als besonders geeignete Polyole haben sich Alkandiole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Polyalkylenglykole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylenrest und einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 1000, Äther solcher Polyalkylenglykole mit gegebenenfalls substituierten Phenolen oder Alkanolen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Ester solcher Polyalkylenglykole mit Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, Addukte von Alkylenoxyden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen an Polyalkohole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Anlagerungsprodukte aus verschiedenen Alkylenoxyden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Substituenten für die Phenole sind vor allem Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Als Beispiel von als Quellmittel für die Cellulose dienenden Komponenten (b) seien folgenden Alkohole und ihre Derivate erwähnt:

Alkylenglykole, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexylenglykol, Octylenglykol und dergleichen; Alkylenglykolmono- und -diäther, wie Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykolmonobutyläther, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Diäthylenglykolmonobutyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Diäthylenglykoldiäthyläther

Diäthylenglykoldibutyläther, Aethylenglykoldibutyläther, Athylenglykolisoamyläther, Aethylenglykolmonophenyläther, Triäthylenglykolmonomethyläther, Triäthylenglykolmonoäthyläther, Propylenglykolmonobutyläther, Dipropylenglykolmonomethyläther, Dipropylenglykolmonoäthyläther, Tetrapropylenglykolmonomethyläther und dergleichen; Alkylenglykolmono- und -diester, wie Aethylenglykolmonoacetat, Aethylenglykoldiacetat, Aethylenglykolameisensäuremonoester, Aethylenglykolameisensäurediester, Aethylenglykolmilchsäuremonoester, Aethylenglykolpropionsäurediester, Diäthylenglykolmonoacetat, Diäthylenglykoldiacetat, Propylenglykolmonoacetat, Propylenglykoldiacetat und dergleichen; Alkylenglykolätherester, wie Aethylenglykolmonomethylätheracetat, Aethylenglykolmonoäthylätheracetat, Diäthylenglykolmonomethylätheracetat, Diäthylenglykolmonoäthylätheracetat, Diäthylenglykolmonophenylätheracetat, Aethylenglykolmonohexylätheracetat und dergleichen; Polyalkylenglykole, wie Polyäthylenglykol vom Durchschnittsmolekulargewicht 200 bis 4000, Polypropylenglykol vom Durchschnittsmolekulargewicht 400 bis 5000, Polyäthylenglykol/Polypropylenglykolblockcopolymere vom Durchschnittsmolekulargewicht 400 bis 5000 und dergleichen; Polyalkylenglykolmono- und -diäther, wie Polyäthylenglykol-(Durchschnittsmolekulargewicht 200 bis 4000) und Polypropylenglykol-(Durchschnittsmolekulargewicht 400 bis 5000)-monomethyläther, -dimethyläther, -monoäthyläther, -diäthyläther, -monophenyläther, -monobenzyläther, -monoglycidyläther, -diglycidyläther und dergleichen; Polyalkylenglykolmono- und -diester, wie Polyäthylenglykol-(Durchschnittsmolekulargewicht 200 bis 4000) und Polypropylenglykol-(Durchschnittsmolekulargewicht 400 bis 5000)-monoacetat, -diacetat und dergleichen; substituierte Alkohole, wie Methoxymethoxyäthanol, 1-Butoxyäthoxypropanol, und dergleichen; mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Polyglycerin (Glycidol/Glycerinadditionsprodukt); mehrwertige Alkoholmono-, di-, -triester,

- 7 -
12.

wie Glycerinmonoacetat, -diacetat und -triacetat; Additionsprodukte von mehrwertigen Alkoholen und Alkylenoxiden, wie Alkylenoxyd-Glycerin, -Pentaerythrit oder -Sorbit-Additionsprodukte; Diäthylenglykoldiamid oder Alkylenoxydaddukte an o-Phenylphenol oder 2-Aethylhexanol.

Im Vordergrund des Interesses stehen als Komponente (b) gegebenenfalls mit einem Alkanol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen verätherte Polyaddukte aus Äthylenoxyd, 1,2-Propylenoxyd und/oder 1,4-Butylenoxyd. Neben sogenannten reinen Polyalkylenglykolen können auch sogenannte gemischte, d.h. solche, welche aus verschiedenen Alkylenoxyden hergestellt worden sind, verwendet werden, z.B. aus 1,2-Propylenoxyd und Äthylenoxyd. Polyäthylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 600 und Äthylenoxydaddukte an o-Phenylphenol haben sich besonders vorteilhaft erwiesen.

Die auch als Vorbehandlung bezeichnete Behandlung der textilen Flächengebilde mit den Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) erfolgt vorzugsweise mit wässrigen Zubereitungen, welche

10 bis 100 g/l, vorzugsweise 30 bis 80 g/l der
Komponente (a)

und 0 bis 200 g/l, vorzugsweise 50 bis 150 g/l der
Komponente (b)

enthalten.

Diese wässrigen Zubereitungen können auch noch in der Farbstoff- und Textilindustrie übliche Dispergatoren enthalten, was vor allem dann empfehlenswert ist, wenn die Komponente (a) nicht selbstdispersgierend oder selbstemulgierend ist oder wenn die Komponente (b) nicht als Dispergator wirkt. Als Beispiele seien genannt:

Ligninsulfonate, aromatische Sulfonsäuren, gesättigt-aliphatische, mit längeren Alkylresten substituierte Dicarbonsäuren, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Alkylphenol-Aethylenoxydaddukte, Fettsäure-, Fettamin- oder Fettalkohol-Aethylenoxydaddukte, sulfierte, substituierte Benzimidazole, sulfonierte Fettsäureamide. Gute Resultate werden vor allem mit Ligninsulfonaten, mit Aethylenoxydaddukten aus Alkylphenolen, wie ein Anlagerungsprodukt von 8 Mol Aethylenoxyd an 1 Mol 2-Phenylphenol, Fettaminen, Fettalkoholen oder Fettsäuren, wie ein Anlagerungsprodukt von 40 Mol Aethylenoxyd an Rizinusöl und mit substituierten Benzimidazolen oder mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd erzielt.

Die eingesetzte Dispergatormenge liegt zwischen 1 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Komponente (a). Die Herstellung der Dispersionen erfolgt auf übliche Weise, z.B. durch Verrühren im Wasser oder durch Nassmahlung.

Neben den Komponenten (a) und (b) und einem Dispergator können diese Zubereitungen noch übliche Zusätze wie Basen zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes, welcher vorzugsweise 5 bis 12, insbesondere 6,5 bis 7,5 beträgt, oder Weichgriffmittel, optische Aufheller oder Faserquellmittel enthalten. Da die erfindungsgemäss verwendeten Komponenten (a) und (b) den Griff nicht nachteilig beeinflussen, ist der Zusatz von Weichgriffmitteln jedoch meist nicht notwendig.

Die Behandlung der textilen Flächengebilde erfolgt nach üblichen Methoden, z.B. durch Besprühen, durch Aufpflatschen oder vorzugsweise durch Imprägnieren nach dem Foulardierverfahren.

Als textile Flächengebilde kommen vor allem Gewebe und Gewirke, aber auch Vliese aus cellulosehaltigem Fasermaterial in Frage. Es kann sich hierbei sowohl um reine Cellulosefasermaterialien als auch um Mischungen von Cellulosefasern mit Synthefasern handeln. Bei den Cellulosefasern handelt es sich z.B. um Fasern aus Leinen, Sisal, Ramie, oder vor allem Baumwolle. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch besonders geeignet zum Bedrucken von Cellulose-Synthefaser-Mischungen, z.B. aus Cellulose und Polyacrylnitril oder Polyamid oder vor allem aus Cellulose und Polyester, insbesondere Baumwolle-Polyester.

Die zum Transferdruck erforderlichen Zwischen- oder Hilfsdruckträger können beliebige, vorzugsweise nichttextile Gebilde, vorzugsweise Flächengebilde auf Cellulosebasis, vor allem Papier, aber auch Folien aus regenerierter Cellulose, sein, die mit wässrigen oder vorzugsweise mindestens teilweise organischen, insbesondere praktisch wasserfreien organischen Drucktinten, im gewünschten Muster bedruckt werden. Als weitere Hilfsdruckträger kommen Metallfolien, wie Aluminiumfolien, sowie Bleche, insbesondere solche aus rostfreiem Stahl, in Frage. Diese können als Bahnen sowie in endloser Form verwendet werden.

Die Farbstoffe können drucktechnisch, mittels Spritzvorrichtungen, durch Imprägnieren, mittels Schablonen oder mit einem Pinsel auf die Hilfsträger aufgebracht werden, die anschliessend getrocknet werden.

Bedruckt man die Hilfsträger, kann man die verschiedensten Drucktechniken anwenden, z.B. Flachdruckverfahren (z.B. Offset), Hochdruckverfahren (z.B. Buchdruck, Flexodruck, Reliefdruck), Tiefdruckverfahren (z.B. Rouleauxdruck), Aetz- und Stichtiefdruck (z.B. Rotationstiefdruck), Siebdruck (z.B. Flachfilmdruck, Rotationsflachdruck, Serigraphie) oder elektrostatische Druckverfahren. Der Druck kann ganzflächig oder vor allem musterförmig erfolgen.

Eine besondere Ausführungsform des Transferdruckes besteht darin, dass man statt einer geschlossenen Bahn nur Schnitzel, beispielsweise in Form von Buchstaben, des Druckträgers auf den zu bedruckenden Stoff aufbringt.

Die Herstellung der Druckfarben ist z.B. in der GB-PS 1 211 149 beschrieben.

Der Transferdruck wird in üblicher Weise ausgeführt. Hierzu werden die Druckträger mit den erfindungsgemäss vorbehandelten textilen Flächengebilden, vorzugsweise in Form von Warenbahnen, in Kontakt gebracht und so lange auf Temperatur gehalten, bis die auf dem Hilfsträger aufgetragenen Farbstoffe auf das Textilmaterial übertragen sind. Dazu genügt in der Regel eine kurze (10 bis 60 Sekunden) Erwärmung auf 120 bis 240°C. Der Transferdruck kann ununterbrochen auf einer geheizten Walze oder auch mittels einer geheizten Platte (Bügeleisen oder warme Presse) bzw. unter Verwendung von trockener warmer Luft unter atmosphärischem Druck oder im Vakuum durchgeführt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht es, Cellulosefasern mit transferierbaren, insbesondere sublimierbaren Farbstoffen, die eine Affinität zu Synthefasern, insbesondere Polyesterfasern besitzen zu färben bzw. zu bedrucken.

Für die Durchführung des Verfahrens geeignete Farbstoffe sind solche, die zwischen 160 bis 220°C in den Dampfungszustand übergeben, d.h. Farbstoffe, deren Dampfdruck bei 200°C höher als 10^{-5} Torr ist.

Für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich somit die üblicherweise für den Transferdruck auf Polyester verwendeten, im Colour Index unter der Rubrik "Dispersionsfarbstoffe" aufgeführten Farbstoffe. Beispiele solcher Farbstoffe finden sich z.B. in: FR-PS 1 223 330, GB-PS 959 315, GB-PS 1 189 026, US-PS 3 632 291, US-PS 3 846 069 und US-PS 3 792 968.

Färbungen mit besonders guten Echtheiten erhält man jedoch, wenn man Farbstoffe verwendet die im Colour Index unter der Rubrik Kufen- und/oder organische Pigmentfarbstoffe aufgeführt sind. Es handelt sich dabei um Farbstoffe geringerer Wasserlöslichkeit als diejenigen der Dispersionsfarbstoffe, die deshalb nicht oder nur in ungenügendem Ausmass, d.h. weniger als 50%, aus einer wässrigen Dispersion auf Synthefasern aufziehen.

Solche Farbstoffe besitzen im allgemeinen ein Molekulargewicht von unter 700, vorzugsweise unter 300-400. Die Farbstoffe enthalten vorzugsweise Methoxy-, Methylthio-, Aethoxy-, Isopropoxy-, Phenylthio-, Acetyl-amino-, Aethoxycarbonylamino-, Benzoylamino-gruppen, Nitro-, Cyan- oder C_1-C_4 -Alkylreste.

Die Farbstoffe können z.B. den folgenden Klassen angehören: indigoide, thioindigoide, anthrachinoide, Azo-, Azomethin- oder Stilben-Pigmentfarbstoffe.

Als Beispiele seien aufgeführt:

1-Benzoylaminoanthrachinon und dessen Substitutionsprodukte wie 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon und 1-Benzoylamino-4-hydroxyanthrachinon; 4-Nitroacridone mit einer substituierten Merkaptorgruppe wie 1-Naphthylthio-4-nitroacridon oder andere der in der US-PS 3 541 099 und US-PS 3 624 255 beschriebenen Beispiele dieser Verbindungsklasse: Thioindigo oder Anthranthron.

Erfindungsgemäss wird das bedruckte, textile Flächengebilde vorzugsweise mit

(c) einem Vernetzungsmittel

nachbehandelt und in Gegenwart eines Katalysators das Vernetzungsmittel fixiert.

Durch diese Nachbehandlung, welche vorzugsweise durchgeführt wird, werden insbesondere die Nassechtheiten der bedruckten, textilen Flächengebilde verbessert.

Als Vernetzungsmittel kommen die üblichen z.B. für die Kunstharzausrüstung von cellulosehaltigem Textilmaterial geeigneten Kunstharze in Frage. Im Vordergrund des Interesses stehen jedoch die sogenannten Aminoplastvorkondensate. Im vorliegenden Fall werden darunter Additionsprodukte von Formaldehyd an methylolierbare Stickstoffverbindungen verstanden. Als methylolierbare Stickstoffverbindungen seien genannt: 1,3,5-Aminotriazine wie N-substituierte Melamine, z.B. N-Butylmelamin, N-Trihalogenmethylnelamine, Triazone sowie Guanamine, z.B. Benzoguanamine, Acetoguanamine oder auch Diguamine. Weiter kommen in Frage: Cyanamid, Acrylamid, Alkyl- oder Arylharnstoffe und -thioharnstoffe, Alkylharnstoffe oder -diharnstoffe, z.B. Harnstoff, Thioharnstoff, Urone, Aethylenharnstoff, Propylenharnstoff, Acetylendiharnstoff oder 4,5-Dihydroxyimidazolidon-2 und Derivate davon, z.B. das in 4-Stellung an der Hydroxygruppe mit dem Rest $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ substituierte 4,5-Dihydroxyimidazolidon-2, Carbamate niedriger Alkanole, wie die Carbaminsäure-methyl-, äthyl- oder hydroxyäthylester.

Wertvolle Produkte liefern im allgemeinen möglichst hoch, insbesondere aber auch nieder-methylolierte Produkte, z.B. verätherte oder unverätherte Methylolmelamine, wie das Di-, Tri- oder Hexamethylolmelamin, bzw. dessen entsprechende Aether. Vorteilhaft sind z.B. die wasserlöslichen Aether von Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Aethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder insbesondere Methanol.

Als Aminoplastvorkondensate eignen sich sowohl vorwiegend monomolekulare als auch höher vorkondensierte Aminoplaste.

Bevorzugt setzt man als Vernetzungsmittel ein Methylolmelamin, einen Methylolharnstoff, einen cyclischen Methylolharnstoff oder deren wasserlöslichen Aether ein. Als besonders geeignet hat sich hierbei der Dimethyloldihydroxyäthylenharnstoff erwiesen.

Als Vernetzungsmittel sind aber ferner auch brauchbar: Dimethylolharnstoff, Dimethyloläthylenharnstoff, Dimethylolpropylenharnstoff, teilweise methoxylierter Dimethyloldihydroxy-äthylenharnstoff, Dimethyloluron, Trimethylolmelamin, Trimethoxymethylmelamin, Hexamethoxymethylmelamin, Dimethylolmethyltriazon, Dimethyloläthyltriazon, Dimethylolhydroxyäthyltriazon, Dimethylolmethylcarbamate, Dimethyloläthylcarbamate, Dimethylolhydroxyäthylcarbamate, N-Methylolacrylamid, 4-Methoxy-5-dimethyldimethylolpropylenharnstoff, Glyoxal, Formaldehyd, Tetraoxan, Glutaraldehyd, Epoxyverbindungen und dgl.

Die vorstehenden Vernetzungsmittel können gemäss irgendeiner der üblichen Methoden, wie sie für die Vernetzungsbearbeitung von Cellulose bekannt sind, angewandt werden. In jedem Fall muss ein Katalysator mitverwendet werden.

Die Fixierung des Vernetzungsmittels wird in Gegenwart z.B. eines sauren, eines potentiell sauren oder eines basischen Katalysators durchgeführt. Als Beispiele solcher Härtungskatalysatoren seien erwähnt:

Ammoniumchlorid, Ammoniumdihydrogenphosphat, Magnesiumchlorid, Zinknitrat, Zinkchlorid, Phosphorsäure, die Sulfate, Phosphate oder das Chlorid des 2-Amino-2-methylpropanol-1 oder Natriumfluorborat. Als vorteilhaft haben sich auch Mischungen solcher Katalysatoren mit aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, wie Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure oder Gluconsäure erwiesen. Als spezifisches Beispiel seien die Mischungen von Magnesiumchlorid mit Zitronensäure oder Zinkchlorid mit Weinsäure erwähnt. Solche Mischungen werden vor allem für das Härten bei tieferen Temperaturen verwendet.

Die Nachbehandlung kann in üblicher Weise durchgeführt werden. So kann beispielsweise ein Vernetzungsmittel auf das Textilgut in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% (berechnet als Feststoff), bezogen auf das Textilgut aufgebracht werden. Die Menge an Katalysator kann 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% (als Feststoff), bezogen auf das Gewicht des Textilgutes, betragen.

In der Regel wird so verfahren, dass das Vernetzungsmittel zusammen mit dem Katalysator im Anschluss an das Bedrucken, gegebenenfalls nach einer Wäsche oder nach dem Spülen, vorzugsweise ohne Zwischentrocknung, auf das Textilgut auffoulardiert und anschliessend nach üblichen Methoden fertig gestellt wird. Die Härtung des Vernetzungsmittels kann z.B. nach dem Nass-, Feucht- oder vorzugsweise dem Thermofixierverfahren erfolgen.

Beim bevorzugten Thermofixierverfahren wird das imprägnierte, textile Flächengebilde getrocknet und einer Wärmebehandlung unterzogen.

Zweckmässig wird bei Temperaturen bis 100°C, z.B. 40 bis 100°C, getrocknet. Hierauf wird das Material einer Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb 100°C, z.B. 100 bis 150°C, vorzugsweise 120 bis 140°C unterworfen, deren Dauer umso kürzer sein kann, je höher die Temperatur ist. Diese Dauer des Erwärmens beträgt z.B. 30 Sekunden bis 5 Minuten.

Verfährt man nach dem Feuchtfixierverfahren, so wird das Gewebe zuerst auf eine Restfeuchtigkeit von etwa 5 bis 20 % getrocknet und hierauf während 12 bis 48 Stunden bei etwa 40 bis 60°C gelagert, gespült, gewaschen und getrocknet. Beim Nassfixierverfahren geht man ähnlich vor, mit dem Unterschied, dass man das vollständig nasse Fasermaterial lagert.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das textile Flächengebilde nach dem Bedrucken gewaschen oder gespült und ohne Zwischentrocknung mit dem Vernetzungsmittel imprägniert und vorzugsweise nach dem Thermofixierverfahren fertig gestellt.

Neben dem Vernetzungsmittel und dem Katalysator können die Nachbehandlungsbäder noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie Weichgriffmittel, optische Aufheller oder Puffersubstanzen wie Natriumbicarbonat, Di- und Trinatriumphosphat, Triäthanolamin oder Natriumacetat.

Eine Nachwäsche mit einem säurebindenden Mittel, vorzugsweise mit wässriger Natriumcarbonatlösung, kann bei stark saurem Reaktionsmedium zweckmässig sein.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden auf Textilmaterialien aus Fasermischungen gute und egale Umdrucke beider Faseranteile erhalten, welche auch nach der Nachwäsche bestehen bleiben. Bei den bedruckten Textilmaterialien ist ferner keine Vergilbung des Weissfonds zu beobachten.

Im Unterschied zu bekannten Verfahren entsteht während des Umdruckens keine unangenehme Geruchsbelästigung. Die Echtheit, wie Waschechtheit, Lichtechtheit und Reissfestigkeit der erhaltenen Drucke sind durchwegs gut. Durch die Behandlung mit den Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) wird auch eine etwaige gewünschte spätere Ausrüstung der Textilien oder die Nachbehandlung mit Komponente (c) nicht präjudiziert, da die verwendeten Präparate keinen Ausrüsteffekt ergeben oder den Warengriff nachteilig beeinflussen.

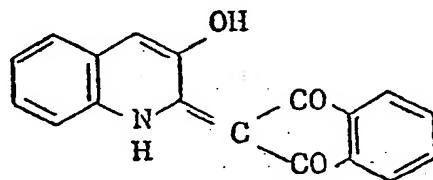
Teile und Prozente in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

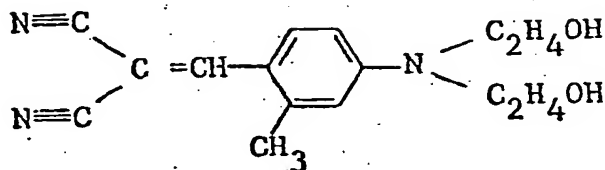
a) Man bedruckt einen Papierstreifen mit Hilfe von Drucktinten, die aus einem Teil Farbstoff, 10 Teilen Aethylcellulose und 85 Teilen einer Mischung aus 50 % Aethanol und 50 % Methyläthylketon hergestellt worden sind. Die Viskosität der Druckfarben wird vor dem Druck durch Zugabe von Isopropanol eingestellt.

Es werden gelbe Farbstoffe der Formeln

(101)

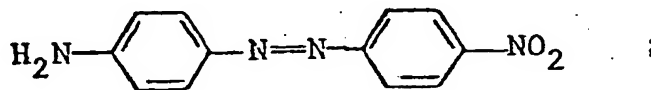


(102)



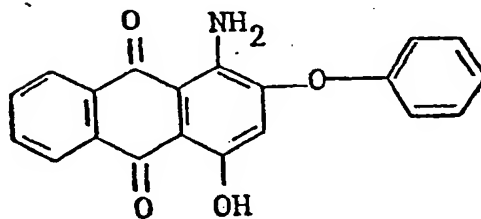
oder

(103)



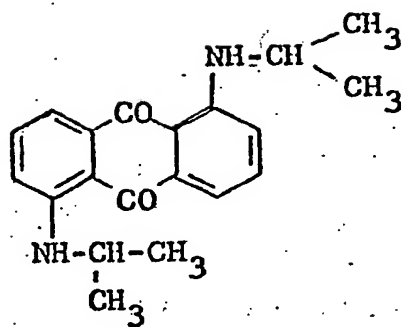
rote Farbstoffe der Formeln

(104)

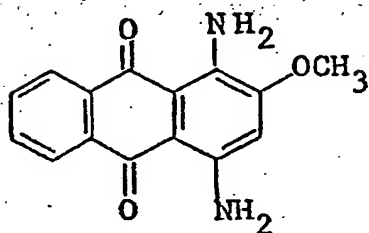


oder

(105)

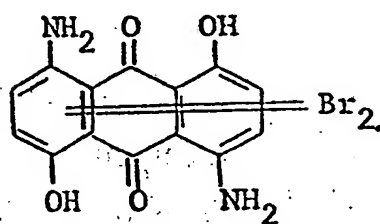


(106)

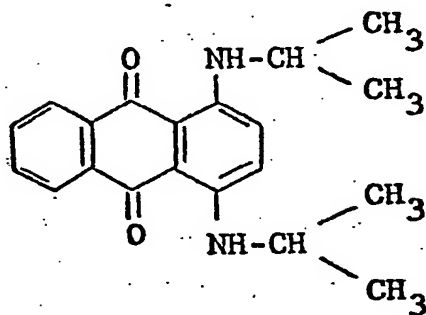


und blaue Farbstoffe der Formeln

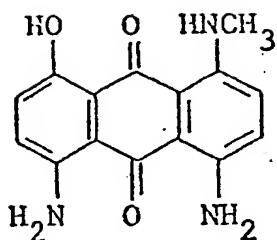
(107)



(108)



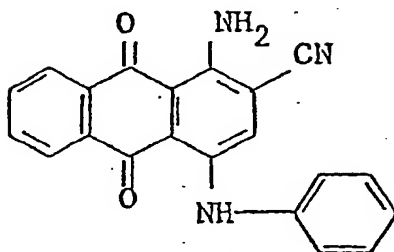
(109)



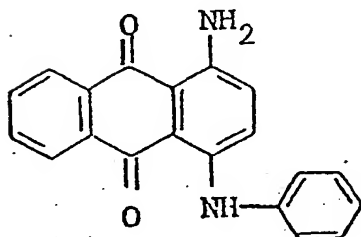
24.

2832265

(110)

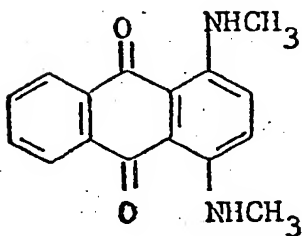


(111)



oder

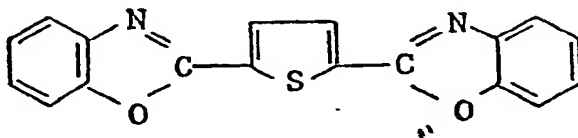
(112)



verwendet.

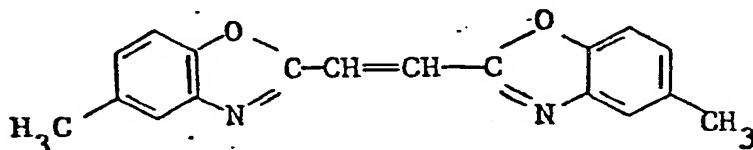
Gegebenenfalls können die Drucktinten auch einen optischen Aufheller, z.B. der Formel

(113)



oder

(114)



enthalten, wodurch man gut aufgehellte Substrate erhält..

809886/0865

b) Ein Mischgewebe aus 50% Polyester und 50% Baumwolle wird mit einer nachstehenden Flotte bei Raumtemperatur auf dem Foulard imprägniert, auf eine Flottenaufnahme von 75% abgequetscht und bei 80 bis 90°C getrocknet.

Die Flotten haben folgende Zusammensetzung:

50 g/l Polyester A,
100 g/l Polyäthylenglykol MG 400.

c) Auf einer Bügelpresse transferiert man nun ohne jegliche Geruchsbelästigung während 30 Sekunden bei 220°C den Farbstoff von den gemäss a) erhaltenen Zwischenträgerpapieren auf das gemäss b) vorbehandelte Polyester-Baumwoll-Gewebe. Anschliessend wäscht man die einzelnen Gewebe während 10 Minuten bei 60°C in einem Bad, welches 2 g/l eines Adduktes von 15 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Ricinusöl enthält.

Man erhält Drucke die durchwegs gute bis sehr gute und gleichmässige Andrucke beider Faseranteile zeigen und keine Vergilbung des Weissfonds zeigen. Die Drucke zeichnen sich ferner durch gute Waschechtheit und Lichtechtheit und keine nachteilig verringerte Reissfestigkeit aus.

Beispiel 2

Ein PES/CO-Mischgewebe 50/50 wird mit einer Flotte nachstehender Zusammensetzung bei Raumtemperatur auf dem Foulard mit ca. 70% Flottenaufnahme imprägniert und bei 80 bis 90°C getrocknet.

50 g/l eines der Polyester A bis M,
100 g/l Polyäthylenglykol (MG 400)

Auf einer Bügelpresse werden von einem Hilfsträger (Papier) die 3 Farbstoffe der Formel (101), (104) und (110) auf das vorbehandelte Gewebe während 30 Sekunden bei 220°C umgedruckt. Nach dem Umdrucken wird mit kaltem Wasser während 5 Minuten nachgespült, auf 60% Wasser-Aufnahme abgequetscht und nass in nass mit einer Flotte nachstehender Zusammensetzung bei Raumtemperatur imprägniert, wobei weitere 15 % Flotte aufgenommen werden.

200 g/l Dimethyloldihydroxyäthylenharnstoff
(50%ige wässrige Lösung)

2 g/l Zitronensäure

2 g/l $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die so ausgerüsteten Gewebe werden bei 70 bis 80°C getrocknet und während 3 Minuten bei 140°C kondensiert. Die brillanten sehr ausgiebigen Drucke werden dem Waschtest 2 nach SNV 195812/1961 unterzogen. Die Veränderung des Druckes (Graumaßstab), das Anbluten des Polyester- und des Cellulose-Begleitgewebes sind nur sehr gering.

Beispiel 3

Ein Polyester-Baumwoll-Mischgewebe 50/50 wird mit einer Flotte nachstehender Zusammensetzung bei Raumtemperatur auf dem Foulard mit 70% Flottenaufnahme imprägniert und bei 80 - 90°C getrocknet.

- a) 200 g/l des Polyesters A (25%ige wässrige Dispersion)
100 g/l PEG 400
- b) 75, g/l des Polyesters B
75, g/l Additionsprodukt von 8 Mol Aethylenoxyd an 1 Mol 2-Phenylphenol.

Auf einer Bügelpresse werden von einem Hilfsträger (Papier) die Farbstoffe der Formeln (104) und (110) auf die vorbehandelten Gewebe während 30 Sekunden bei 220°C umgedruckt. Anschliessend wird mit kaltem Wasser gespült. Man erhält Drucke die durchwegs gute bis sehr gute Andrucke beider Faseranteile zeigen. Die Drucke zeichnen sich durch gute Wasch- und Lichtechtheit aus.